

⑫ 公開特許公報(A) 平2-127568

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)5月16日

C 06 M 15/643
D 01 F 6/60
6/84
11/06
11/08

3 7 1 F
3 0 3 B

7438-4L
6791-4L
6791-4L
6791-4L
6791-4L

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 耐摩耗性の改良された高強度・高弾性率繊維

⑯ 特 願 昭63-257594

⑰ 出 願 昭63(1988)10月12日

優先権主張 ⑱ 昭63(1988)7月8日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-171456

㉑ 発 明 者 山 本 洋 一 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
㉒ 発 明 者 中 川 潤 洋 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
㉓ 発 明 者 林 英 男 岡山県岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社クラレ内
㉔ 発 明 者 岸 野 喜 雄 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
㉕ 出 願 人 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
㉖ 代 理 人 弁理士 本 多 堅

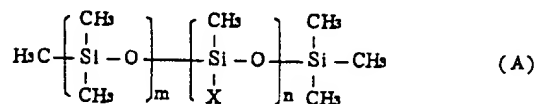
明 細 書

1. 発明の名称

耐摩耗性の改良された高強度・高弾性率繊維

2. 特許請求の範囲

- (1) 強度15g/d以上かつ弾性率400g/d以上を有する繊維を、下記一般式(A)で示されるオルガノポリシロキサンを含むエマルジョンで処理して、該繊維に対して該シロキサン成分を0.1重量%以上付着した高強度・高弾性率繊維。



[式中、m, nは1以上の整数、XはOH, NH₂, R-OH, 又はR-NH₂を示す。但しRはアルキル基又はフェニル基を示す。]

- (2) 該繊維が、芳香族ポリエステル繊維、パラ系アラミド繊維、高分子量ポリエチレン繊維または高分子量ポリビニルアルコール繊維であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の高強度・高弾性率繊維。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、耐摩耗性が改良された高強度、高弾性率繊維に関する。

〔従来の技術〕

最近有機繊維で強度15g/d以上かつ弾性率400g/d以上を有するものが、種々開発されており、主に前記の産業資材分野で利用され始めた。特に芳香族ポリエステル繊維やアラミド繊維は、耐熱性も優れているため注目されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

これらの有機繊維は、高強度、高弾性率の性能を達成するため、ポリマー組成や繊維成型時の条件に工夫を凝らしており、繊維構造として分子鎖が繊維軸方向に高度に配向している。このため繊維軸に対して垂直な方向には弱く、摩擦によつて容易にフィブリル化し、それが更に表面の平滑性を悪くして耐摩耗性を低下させるため、ロープ、コード、魚網等の用途分野で改良が望まれていた。

ロープやコードなどで使用する際、この性能を

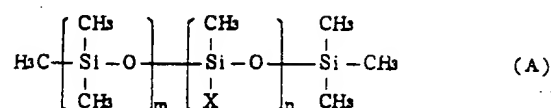
補うため、ヤーンに表面平滑性を付与するワックス系の油剤を付着させるとか、燃糸や合糸で形態を特定のものとするとか、あるいはまたこれら加工品をさらに熱可塑性樹脂で被覆する等して耐摩耗性や更に耐屈曲疲労性を向上させている。しかし耐摩耗性向上に適した油剤は見出されてなく、更に湿潤時にも乾燥時と同じ耐摩耗性を保持する安価な油剤が望まれていた。

また四弗化エチレン樹脂(PTFE)の水分散剤を上記繊維に付着させた後、加熱焼成してPTFE樹脂で被覆することで乾燥、湿潤時の耐摩耗性を向上させたものがあるが、その向上効果はいまだ満足すべきものでなく、焼成温度が350℃以上と高いため繊維の性能低下がおこり、コスト的にも高いので問題があつた。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、強度15g/d以上かつ弾性率400g/d以上を有する繊維に、下記一般式(A)で示されるオルガノポリシロキサンを含むエマルジョンで処理して、該繊維に対して該シロキサン成分を

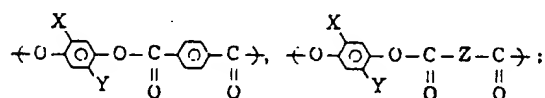
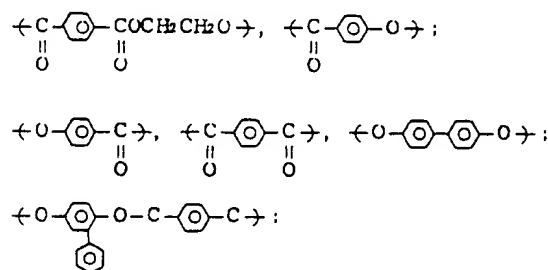
0.1重量%以上付着してなる高強度・高弾性率繊維にある。



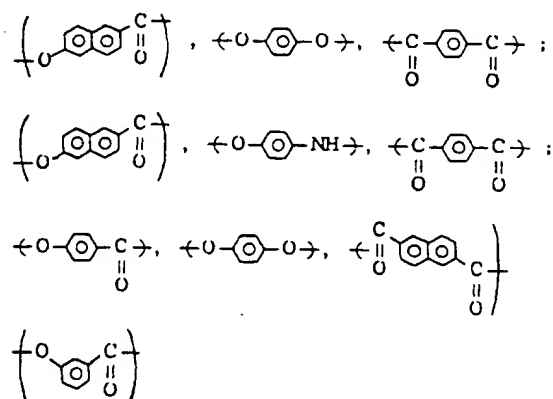
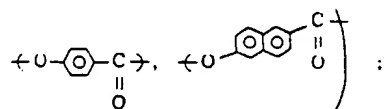
〔式中、m、nは1以上の整数、XはOH、NH₂、ROH又はRNH₂を示す。但しRはアルキル基又はフエニル基を示す。〕

本発明の対象とする繊維とは、例えば、高分子量ポリエチレン繊維である東洋紡の「ダイニーマ」、アライド社の「スペクトラ」、三井石油化学の「テクミクロン」、特開昭62-85013、特開昭62-162010等に記載される高分子量ポリビニルアルコール繊維、パラ系アラミド繊維であるデュポン社の「ケブラー」、帝人製の「テクノーラ」、エンカ社の「トアロン」、芳香族ポリエステル繊維である、帝クラレの「ベクトラン」等がある。中でも特に芳香族ポリエステル繊維は他の高強度・高弾性率繊維に比べ耐摩耗性が優れているため本発明の対象繊維としてより望ましい。

異方性溶解物を形成する芳香族ポリエステル化合物の好ましい例としては、下記に示す反復成分の組合せから成るものである。



ここでXおよびYはH、Cl、Br又はCH₃であり、Zは C_6H_4 、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 又は $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ である。

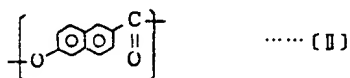
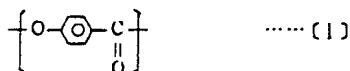


上記芳香族ポリエステル化合物から溶解紡糸法によつて従来の衣料用ポリエステル繊維より高強度低伸度な芳香族ポリエステル繊維が得られることは、特開昭54-77691号、特開昭50-43223号、特開昭58-191219号等に開示されている。

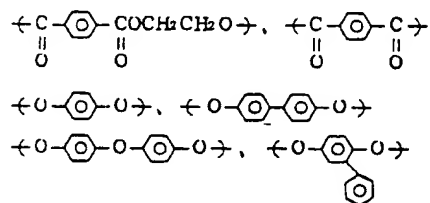
さらに異方性溶解物を形成し得る芳香族ポリエステルポリマーを適当な条件で紡糸し(必要によつては熱処理および/又は延伸し)て高強度高弾性率繊維を製造する技術は特公昭55-20008号

公報、特開昭60-239600号公報等で公知で開示されている。

本発明の効果が最も顕著に発揮されるのは、下記〔I〕、〔II〕の反復構成単位から成る部分が、80モル%以上であるポリマー、特に〔II〕の成分が5～45モル%である芳香族ポリエステル化合物である。



また第3成分として、例えば下記に挙げる構造単位の1個又は複数個を20モル%以下含んでも良い。



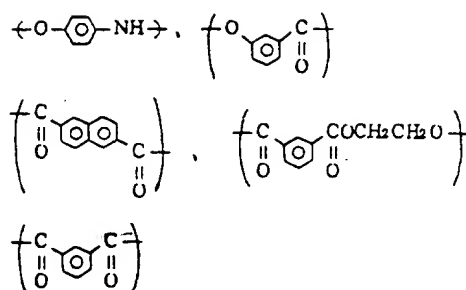
加と架橋反応を起こさせる触媒を入れて繊維に付着後、通常120～250℃程度の温度で熱処理することによって得られる。

化合物(B)の添加量は、好ましくは5～25重量%であり、触媒としては、亜鉛、すず、鉛、チタン、カリウム、マグネシウムの有機酸塩などが良い。

本発明に係わる組成物を水中でエマルジョン化するには、ノニオン系、アニオン系及びカチオン系乳化剤を使用してエマルジョン化すれば良く、例えばポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、第4級アンモニウム塩、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム等をあげることが出来る。

この乳化剤の使用量は、ポリシロキサン系の固形分合計量100重量%に対して概ね1～50重量%の範囲が適当である。

これにより繊維表面は、ポリシロキサンの被膜で覆われ潤滑性、発水性等の性能を持つに至って耐摩耗性が向上することになり、高強度・高弾性率繊維に被膜化すれば、乾燥、湿潤時の耐摩耗性



この化合物から繊維を紡糸する方法は、特願昭62-311668号に詳しく記載されている。

本発明におけるオルガノポリシロキサンとは、前記一般式(A)で表わされ、一般に繊維や織物に潤滑性、発水性、発油性などを与える表面処理剤で、かなりの平滑性を繊維に付与することができる。一般式(A)は、25℃における粘度が10～100,000センチストークス(cS)である水酸基又はアミノ基による変成ジメチルポリシロキサンであり、繊維へ付着するためエマルジョン化したものが使用される。さらに平滑性を繊維に付与する場合は、アミノポリシロキサン系の化合物(B)を前記式(A)の固形分に対して50重量%以下の添

を向上させ得ることを見出したのである。

繊維への付着法は、一定濃度にしたエマルジョン溶液を一定速度の走行糸にカラスロ等から吐出させる方法、エマルジョン溶液に一部浸した回転ローラー上を糸を走行させる方法、エマルジョン溶液中を走行させマングル等で絞る方法等があり、目的の付着量が得られるならいずれの方法でも良い。次にエマルジョン溶液を乾燥させて巻きとることで達成できるが、架橋反応が必要な場合には更に熱処理を行うか乾燥と熱処理を同時に高温で行うかするため、連続処理できる熱風処理機を通過させれば良い。

ポリシロキサンの繊維への付着量は、繊維表面をむらなく均一に覆うことが出来れば良く、繊維に対して0.1重量%以上あれば良く、好ましくは4から20重量%である。

本発明により強度15g/d以上かつ弾性率400g/d以上を有する高強度・高弾性率繊維に、ポリオルガノシロキサンを該繊維に対して0.1重量%以上付着することで、これら繊維の耐摩耗性を著

しく改良することが可能となつた。

本発明の耐摩耗性の改良された高強度・高弾性率繊維は次の様な用途に適するものである。

1. バルブ状で使用されるもの

1) 摩耗材(他繊維との混合使用、樹脂の補強)ブレーキライニング、クラッチフェーシング、軸受け

2) その他

パッキン材、ガスケット、ろ過材、研磨材

2. カットファイバー、チョップドヤーン状で使用されるもの

紙(絶縁紙、耐熱紙)、スピーカー用振動材、セメント補強材、樹脂補強材

3. フィラメント、紡績糸、ヤーン状で使用されるもの

テンションメンバー(光ファイバー等)、ロープ、コード、命綱、釣り糸、縫い糸、延縄

4. 織物あるいは編物状で使用されるもの

自動車、列車、船、飛行機等の内張、防護具(防弾チョッキ、安全手袋、安全ネット、ギブ

ス、魚網、耐熱耐炎服、マフラー、前掛け)、人工腱

5. ゴム、樹脂補強用に使われるもの

1) ゴム関係

タイヤ、ベルト、各種タイミングベルト、ホースのゴム補強用資材

2) 樹脂関係(カーボン、ガラス繊維とのハイブリット)

スキー板、ゴルフクラブやゲートボールのヘッドとシャフト、ヘルメット、バット、テニスやバドミントンのラケットフレーム、メガネフレーム、プリント基盤、モーター回転子のスロット、絶縁物、パイプ、高压容器、自動車、列車、船、飛行機等の一次あるいは二次構造物等があげられる。

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

尚実施例中に記載した耐摩耗性試験とは、60

回/mの撚りを持つ試験糸1本を反転ブリーと他端のフリーローラーとの間に5回捻合せることで8の字状として取付け、フリーローラーに2kgの荷重をかけ、76回/分の速度の反転ブリーで試験糸を往復捻合せ摩耗させて切断までの回数を測定する捻合せ摩耗試験と、同じく60回/mの撚りを持つ試験糸1本的一端を固定し他端に1/10φ/dの荷重をかけ、直径10cmの丸砥石を接触角100度、接触長9cm、回転数100回/分で回転させて切断までの回転数で示すグラインダー摩耗試験の両者で測定した。

実施例1

前記構成単位[I]、[II]が70/30モル比である芳香族ポリエステルポリマーを溶融紡糸に使用した。このポリマーの物性は、

$$\eta_{inh} = 6.0 \text{ dl/g}$$

$$MP = 278^\circ\text{C}$$

であつた。ここで η_{inh} は、固有粘度であり、試料をベンタフルオロベノールに0.1重量%溶解し(60~80℃)、60℃の恒温槽中で、ウペローデ

型粘度計により測定し、次式で求めた。

$$\eta_{inh} = \ln(\eta_{rel})/C$$

[η_{rel} : 相対粘度、C: 測定溶液濃度]

またMPは、融点でありDSCによつて測定された吸熱ピーク温度である。

溶融紡糸の条件は、300ホールの口金を付けた320℃の紡糸ヘッドから吐出し、巻取速度800mで1515dr/300fのフィラメントを得た。この紡糸原糸を穴あきボビンに巻密度0.57g/cmで巻き、260℃で1時間、270℃から280℃まで3時間、280℃から285℃まで5時間熱処理をした。得られた熱処理糸の力学的性能は、

ヤーンデニール(DR): 1500dr

強 力 (DS): 38.3kg

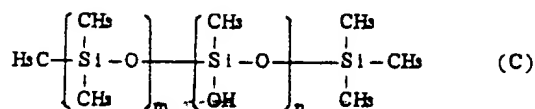
伸 度 (DE): 3.6%

初期弾性率 (IM): 590g/d

であつた。

この熱処理糸に下記構造式(C)のオルガノポリシロキサン(1、5、10、15、20重量%濃度の各エマルジョンをカラス口より1.67cm/分吐出し

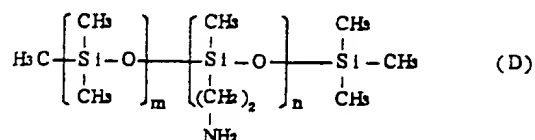
て速度10m/分の走行糸に付着させ、200℃に保つた長さ2mの中空乾燥機へ導いて乾燥熱処理をした。



得られた各加工糸の力学的性質及びオルガノポリシロキサン付着量を表1に示す。またこれら各加工糸の耐摩耗性試験の結果も表1に示す。

実施例2

実施例1で得られた熱処理糸に実施例1と同様にして下記構造式(D)で示されるオルガノポリシロキサンを10重量%付着させて行つた耐摩耗性試験の結果も表1に示す。



比較例1

実施例1で得た熱処理糸に本発明のオルガノポ

リシロキサンを付着せず耐摩耗性試験を行つた。その結果を表1に示す。

参考例

実施例1で得た熱処理糸に四沸化エチレン樹脂を含有したエマルジョンとこの樹脂の硬化剤からなる日本アチソン社製の「JLK023」を固形分混合比90/10にして実施例1と同様の付着法で付着した。付着量は、10重量%であり、この加工糸の耐摩耗性試験の結果を表1に示す。

表1において、実施例1の付着率10重量%の繊維での燃合せ摩耗試験の結果は20万回以上であるが、本例では約12.5万回でしかない。

以下余白

表 1

	付着率 (重量%)	DR dr	DS (kg)	DE (%)	燃合せ 摩耗試験 (回)	グライ ンダー摩 耗試験(回)
実施例1	1	1515	38.1	3.6	12,742	2,217
	5	1575	38.1	3.6	88,461	7,477
	10	1650	38.2	3.6	20万以上	13,236
	15	1725	38.2	3.6	20万以上	15,543
	20	1800	38.1	3.6	20万以上	16,412
実施例2	10	1650	38.2	3.6	190,397	12,998
比較例1	0	1500	38.3	3.6	8,604	1,495
参考例	10	1655	38.2	3.6	124,993	11,096

〔実施例3〕

下記力学的性能を有するデュポン社の「ケブラー®」を試料とし、表面に付着している油剤や汚れを取るためn-ヘキサン溶液中で10分間と次に水中で10分間洗浄して乾燥させた。

(洗浄前)

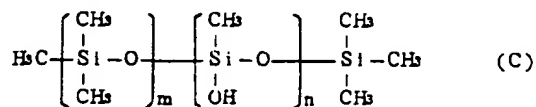
ヤーンデニール(DR): 1531 dr

強 力 (DS): 34.6 kg

伸 度 (DE): 3.7%

初期弾性率 (IM): 558 g/d

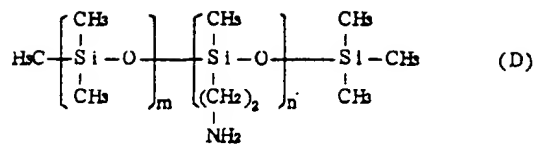
この糸に下記構造式(C)のオルガノポリシロキサンの0.5、1、4、8、16重量%濃度の各エマルジョンをカラスロより1.67cc/分吐出して速度10m/分の走行糸に付着させ、200℃に保つた長さ2mの中空乾燥機へ導いて乾燥熱処理をした。



得られた各加工糸の力学的性質及びオルガノポリシロキサンの付着量を表2に示す。またこれら各加工糸の耐摩耗性試験の結果も表2に示す。

実施例4

実施例3と同様にして洗浄し乾燥させたケブラー®に実施例3と同様にして下記構造式(D)で示されるオルガノポリシロキサンを10重量%付着させて行つた耐摩耗性試験の結果も表2に示す。



〔実施例5〕

下記力学的性能を有する密入機の「テクノーラ®、T221」を試料とし実施例3と同様にして洗浄し乾燥させた。

(洗浄前)

DR : 1538 dr

DS : 40.3 kg

DE : 4.5%

IM : 625 g/d

この系に実施例3と同様にして構造式(C)のオルガノポリシロキサンを17重量%付着させて行つた耐摩耗性試験の結果を表2に示す。

〔比較例2〕

実施例3の洗浄していない「ケブラー®」を新たに表面処理せずに耐摩耗性試験を行つた。その結果を表2に示す。

〔比較例3〕

実施例5の洗浄していない「テクノーラ®、T221」を新たに表面処理せずに耐摩耗性試験を行つた。その結果を表2に示す。

表 2

	付着率 (重量%)	DR (dr)	DS (kg)	DE (%)	総合せ 摩耗試験 (回)	グライ ダー摩耗 試験(回)
実施例3	0.5	1522	34.6	3.7	1935	195
	1	1530	"	"	6320	253
	4	1576	"	"	63953	491
	8	1636	"	"	158374	782
	16	1757	"	"	201342	1012
実施例4	10	1667	"	"	169038	811
実施例5	17	1781	40.3	4.5	255776	1269
比較例2	0	1531	34.6	3.7	961	160
" 3	0	1538	40.3	4.5	1358	222

特許出願人 株式会社 ク ラ レ

代 理 人 弁 理 士 本 多 盛